

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006417

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-091550  
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 June 2005 (24.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 1 5 5 0

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 9 1 5 5 0

出 願 人  
Applicant(s): 保土谷化学工業株式会社  
国立大学法人信州大学

2 0 0 5 年 6 月 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P0415EL3
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】	C07C 15/12 C07C209/82 H05B 33/12 H05B 33/14
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県つくば市御幸が丘4 5 番地 保土谷化学工業株式会社筑波事業所内
【氏名】	三木 鉄蔵
【発明者】	
【住所又は居所】	長野県上田市常田3 丁目1 5 番1 号 信州大学繊維学部内
【氏名】	谷口 彬雄
【発明者】	
【住所又は居所】	長野県上田市常田3 丁目1 5 番1 号 信州大学繊維学部内
【氏名】	市川 結
【発明者】	
【住所又は居所】	長野県上田市常田3 丁目1 5 番1 号 信州大学繊維学部内
【氏名】	古川 顕治
【発明者】	
【住所又は居所】	長野県上田市常田3 丁目1 5 番1 号 信州大学繊維学部内
【氏名】	木田 幸枝
【特許出願人】	
【識別番号】	000005315
【住所又は居所】	神奈川県川崎市幸区堀川町6 6 番地2
【氏名又は名称】	保土谷化学工業株式会社
【代表者】	岡本 ▲昂▼
【電話番号】	044-549-6636
【特許出願人】	
【識別番号】	597100974
【住所又は居所】	長野県松本市旭3 丁目1 番1 号
【氏名又は名称】	信州大学
【代表者】	小宮山 淳
【電話番号】	0263-37-3041
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	045621
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、一般式（1）で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体が、少なくとも一つの有機層の構成材料として用いられていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】



〔式中、Czは置換もしくは無置換のカルバゾール基を表し、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Aは置換もしくは無置換のフルオレン基を表し、nは1～4の整数を表す。〕

【請求項 2】

一般式（1）で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体が、発光層の少なくとも一つの構成材料として用いられていることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カルバゾール誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関するものであり、詳しくはフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体を用いた有機EL素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は自己発光性素子であるため、液晶素子にくらべて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であるため、活発な研究がなされてきた。

【0003】

1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは各種の役割を各材料に分担した積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機EL素子を実用的なものにした。彼らは電子を輸送することのできる蛍光体と正孔を輸送することのできる有機物とを積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以下の電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度が得られるようになった（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

【0004】

【特許文献1】 特開平8-48656号公報

【特許文献2】 特許第3194657号公報

【0005】

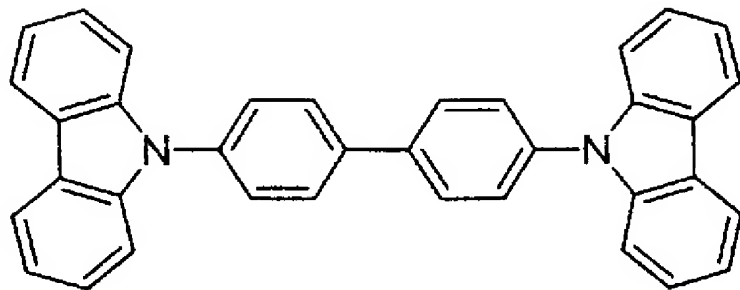
近年、素子の発光効率を上げる試みとして、燐光発光体を用いて燐光を発生させる、すなわち三重項励起状態からの発光を利用する素子が開発されている。励起状態の理論に依れば、燐光を用いた場合には従来の蛍光の約4倍の効率が可能になり、顕著な発光効率の増大が期待されるからである。

【0006】

蛍光体は単独で発光層として用いることもできるが、燐光発光体は濃度消光を起こすために、一般的にホスト化合物と称される、正孔注入・輸送性の化合物にドーブさせることによって担持される。このホスト化合物として、【化1】式で表される4,4'-ジ（N-カルバゾリル）ビフェニル（以後、CBPと略称する）が広範に用いられていた（例えば、非特許文献1参照）。

【0007】

【化1】



【0008】

【非特許文献1】 Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999)

【0009】

しかし、CBPは結晶化が強いためDSC分析でガラス転移温度が観察されないなど、薄膜状態における安定性に乏しいことが指摘されていた。そのため、有機EL素子の高輝度発光など、耐熱性が必要とされる場面において、満足できる素子特性が得られていなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、エネルギーレベルが好適で、薄膜状態での安定性が高い化合物を用いて、高輝度、高耐久性の有機EL素子を提供することにある。本発明に適した素子の物理的な特性としては、(1)発光効率が高いこと、(2)最大発光輝度が高いこと、を挙げることができる。

【課題を解決するための手段】

【0011】

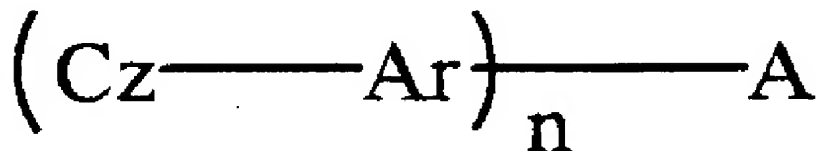
そこで本発明者らは、上記の目的を達成するために、種々のカルバゾール誘導体を用いて、有機EL素子を試作して素子の特性評価を鋭意行なった結果、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち本発明は、一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、一般式(1)で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体が、少なくとも一つの有機層の構成材料として用いられていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0013】

【化2】



【0014】

(式中、Czは置換もしくは無置換のカルバゾール基を表し、Arは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Aは置換もしくは無置換のフルオレン基を表し、nは1~4の整数を表す。)

【0015】

一般式(1)中の基Arである、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基としては具体的に次のような基を挙げることができる。フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チオフェニル基、キノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基。

【0016】

またこれらの基Arの環に対する置換基としては具体的に次のような例を挙げることができる。フッ素原子、塩素原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、トリフルオロメチル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アラルキル基。

【0017】

また本発明では、一般式(1)で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体が、有機EL素子の発光層の構成材料であることも特徴としている。有機EL素子の蛍光体および燐光発光体のホスト材料として用いることにより、素子の耐久性が向上するという作用を有するものである。

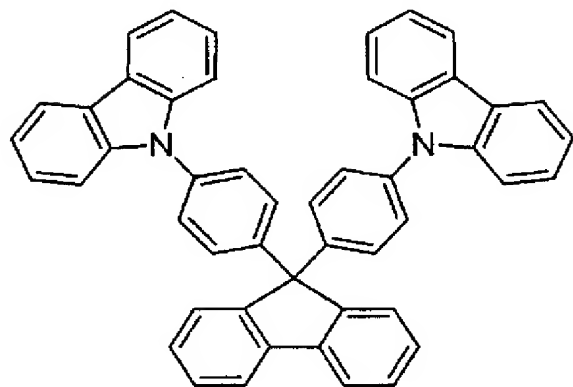
【0018】

一般式(1)で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体の、基Aの置換位

置としてはフルオレン基の9位が好ましい。一般式(1)で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体の好ましい代表例を【化3】式として示す。

【0019】

【化3】



【0020】

有機EL素子の耐久性を高めるためには、薄膜安定性の良い化合物を用いると良いとされている。薄膜安定性はアモルファス性の高い化合物ほど高く、アモルファス性の指標としてガラス転移点(T<sub>g</sub>)が用いられている(例えば、非特許文献4参照)。

【0021】

【非特許文献2】「M&BE研究会」Vol. 11 No. 1 32頁～41頁 発行年：2000(社)応用物理学会発行

【0022】

ガラス転移点(T<sub>g</sub>)は高いほど良いとされているが、本発明の有機EL素子に用いたフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は150℃を越えるガラス転移点を有しているので、アモルファス性が極めて高いのが特徴である。

【0023】

さらに、本発明の有機EL素子に用いたフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は、アモルファス性が高く薄膜状態が安定なばかりでなく、ホスト材料として好適なエネルギー準位を有している。このため、高輝度、高耐久性の有機EL素子を実現することができる。

【発明の効果】

【0024】

本発明では、正孔輸送層、或いは発光層の材料として、フルオレン基を含有するカルバゾール誘導体を用いて有機EL素子作製したことにより、高輝度、高耐久性の有機EL素子を得ることができ、従来の有機EL素子の性能を格段に改良することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明の有機EL素子に用いたフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は、新規な化合物であり、これらの誘導体は、アリールアミンとアリールハライドをウルマン反応によって縮合することによって合成することができ、さらにカラムクロマトグラフを用いることによって精製することができる。

【0026】

本発明の有機EL素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、陰極からなるもの、または、陽極、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層兼電子輸送層、電子注入層、陰極からなるものが挙げられる。また、これらの多層構造においては、有機層を何層か兼用することや省略することが可能である。

【0027】

本発明の陽極としては、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。正孔注入層としては銅フタロシアニンのほか、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体などの材料や塗布型の材料を用いることができる。本発明の正孔輸送層としてはフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体のほか、ベンジジン誘導体であるN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(以後、TPDと略称する)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ( $\alpha$ -ナフチル)-ベンジジン(NPD)、種々のトリフェニルアミン4量体などを用いることができる。

#### 【0028】

本発明の発光層は、正孔注入・輸送性のホスト材料に、一般的にドーパントと称される蛍光体、あるいは燐光発光体をドーピングすることによって作製される。本発明の有機EL素子においては一般式(1)で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体を、発光層のホスト材料として用いる。

#### 【0029】

また、一般式(1)で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体は、単独で用いることもできるが、CBPなどと共蒸着などで成膜して混合状態で用いることができる。この場合、共蒸着することによってCBPの結晶化を生じにくくする効果も有している。

#### 【0030】

本発明の発光層のドーパントとしては、キナクリドン、クマリン6、ルブレンなどの蛍光体、或いはフェニルピリジンのイリジウム錯体(Ir(ppy)<sub>3</sub>)などの緑色の燐光発光体、FIrpic、FIr6などの青色の燐光発光体、Btp2Ir(acac)などの赤色の燐光発光体などがある。

#### 【0031】

ドーピング材料は、特に燐光発光体においては濃度消光を起こすため、発光層全体に対して1~30%の範囲で、共蒸着によってドーピングすることが好ましい。

#### 【0032】

本発明の正孔阻止層としては、バソクプロイン(BCP)やアルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナート)-4-フェニルフェノレート(以後、BALqと略称する)など、HOMOのエネルギー準位が低い化合物が用いられる。

#### 【0033】

電子輸送層としては、オキサジアゾールの誘導体、トリアゾールの誘導体、キノリンのアルミ錯体であるALqやBALqが用いられる。本発明の電子注入層としては例えばフッ化リチウムがあるが、電子輸送層と陰極の好ましい選択においては、これを省略することができる。陰極としては、アルミニウムやマグネシウムと銀の合金のような仕事関数の低い電極材料が用いられる。

#### 【実施例1】

#### 【0034】

以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0035】

【合成例1】9,9-ビス(4-カルバゾリル)フェニル-フルオレン(以後、CDPFと略称する)の合成

窒素雰囲気下で9,9-ビス(4-ヨードフェニル)-フルオレン8.9g、カルバゾール5.5g、炭酸カリウム4.8g、銅粉0.5g、ジフェニルエーテル8mlを仕込んで240℃で4時間反応した。反応終了後トルエン300mlを加えて1時間攪拌して熱濾過し、濾液を濃縮乾固して粗生成物を得た。乾燥させた粗製物をカラムクロマトグラフにより精製して、3.7gの目的物を得た。この化合物のガラス転移点は185℃であった。

#### 【実施例2】

#### 【0036】



有機EL素子は、【図1】に示すように、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔輸送層3、発光層4、正孔阻止層兼電子輸送層5、電子注入層6、陰極（アルミニウム電極）7のみに蒸着して作製した。

膜厚150nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒洗浄後に、UV-オゾン処理にて表面を洗浄した。これを、真空蒸着機内に取り付け0.001Pa以下まで減圧した。続いて、正孔輸送層3として、TPDを蒸着速度0.6Å/sで約30nm形成した。

#### 【0037】

次に、発光層4として二元同時蒸着法によって、ホスト材料である【合成例1】の化合物CDPFを蒸着速度2Å/sで、ドーパントであるFirpicを蒸着速度0.1Å/sで蒸着し、ドーパントが5重量%含有された発光層4を約40nm形成した。この発光層5の上に、正孔阻止層兼電子輸送層5としてBALqを蒸着速度0.6Å/sで約30nm形成した。ここまでの蒸着をいずれも真空を破らずに連続して行なった。

#### 【0038】

陰極蒸着用のマスクを挿入して、正孔阻止層兼電子輸送層5の上にフッ化リチウムを蒸着速度0.1Å/sで約0.5nm蒸着して電子注入層6を形成した。最後にアルミニウムを200nm蒸着して陰極7を形成した。

#### 【0039】

このように形成された本発明の有機EL素子の特性を大気中、常温で300mA/cm<sup>2</sup>の電流密度を負荷した場合の発光輝度、発光輝度/電圧で定義される発光効率で評価した。また、有機EL素子の耐久性の指標値として、電流密度負荷を増大させたときの破過前の最大輝度を測定した。

#### 【0040】

作製した有機EL素子に300mA/cm<sup>2</sup>の電流密度を負荷すると、30500cd/m<sup>2</sup>という高輝度で安定した青色発光が得られた。この輝度での発光効率は10.3cd/Aと高効率であった。さらに負荷を増大させると最大輝度35500cd/m<sup>2</sup>を示して素子は劣化した。

#### 【0041】

##### 【比較例1】

比較のために、発光層5のホスト材料を【実施例2】で使用したCDPFのかわりにCBPを使用して、その特性を調べた。【実施例2】と同様にして素子を作製した。

#### 【0042】

CBPを用いた有機EL素子に300mA/cm<sup>2</sup>の電流密度を負荷すると、17300cd/m<sup>2</sup>の青色発光が得られた。この輝度での発光効率は5.8cd/Aであった。さらに負荷を増大させると最大輝度19200cd/m<sup>2</sup>を示して素子は劣化した。

#### 【0043】

以上の結果から本発明の有機EL素子の発光効率と耐久性が、従来の有機EL素子よりも優れていることが明白である。

##### 【産業上の利用可能性】

#### 【0044】

電気的・化学的に安定なガラス転移点が高いフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体を用いて本発明の有機EL素子を作製することにより、従来の有機EL素子の発光効率と耐久性を格段に改良することができ、例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能となった。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【0045】

【図1】実施例1のEL素子構成を示した図である。

【図2】実施例1と比較例1の電流密度/輝度特性を比較したグラフである。

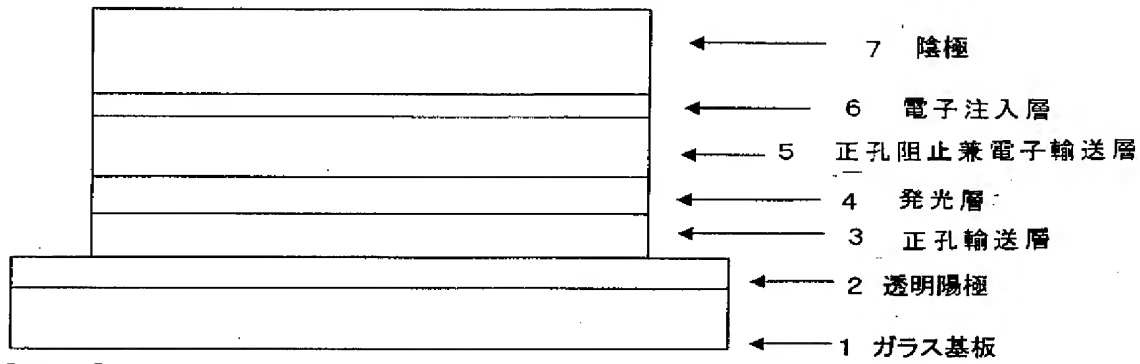
【図3】実施例1と比較例1の電流密度/電流効率を比較したグラフである。

##### 【符号の説明】

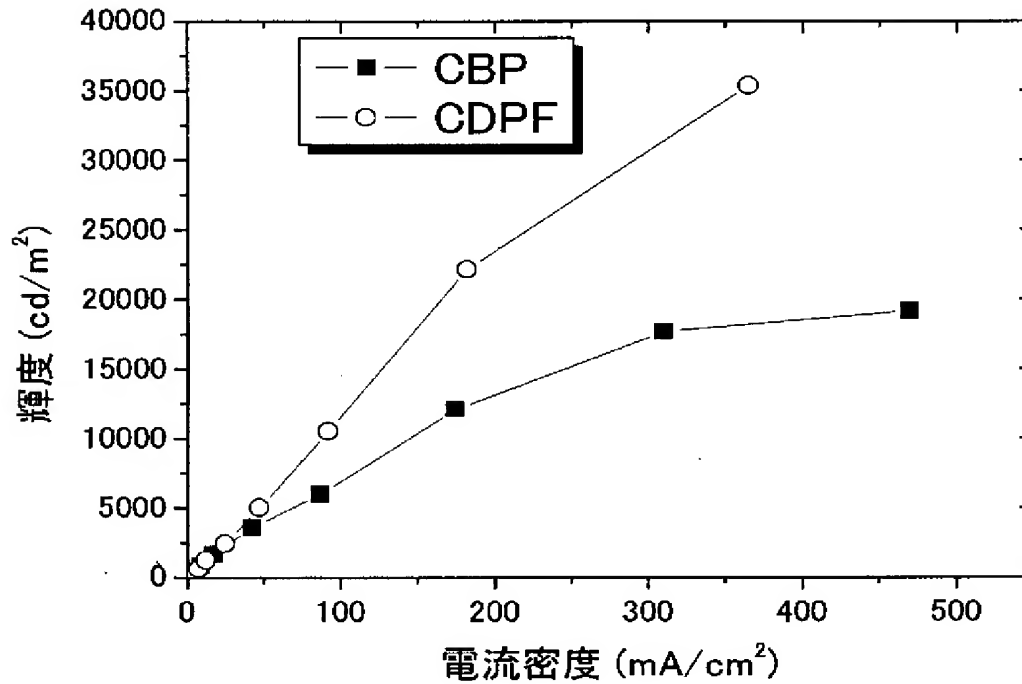
【 0 0 4 6 】

- 1 ガラス基板
- 2 透明陽極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 正孔阻止兼電子輸送層
- 6 電子注入層
- 7 陰極

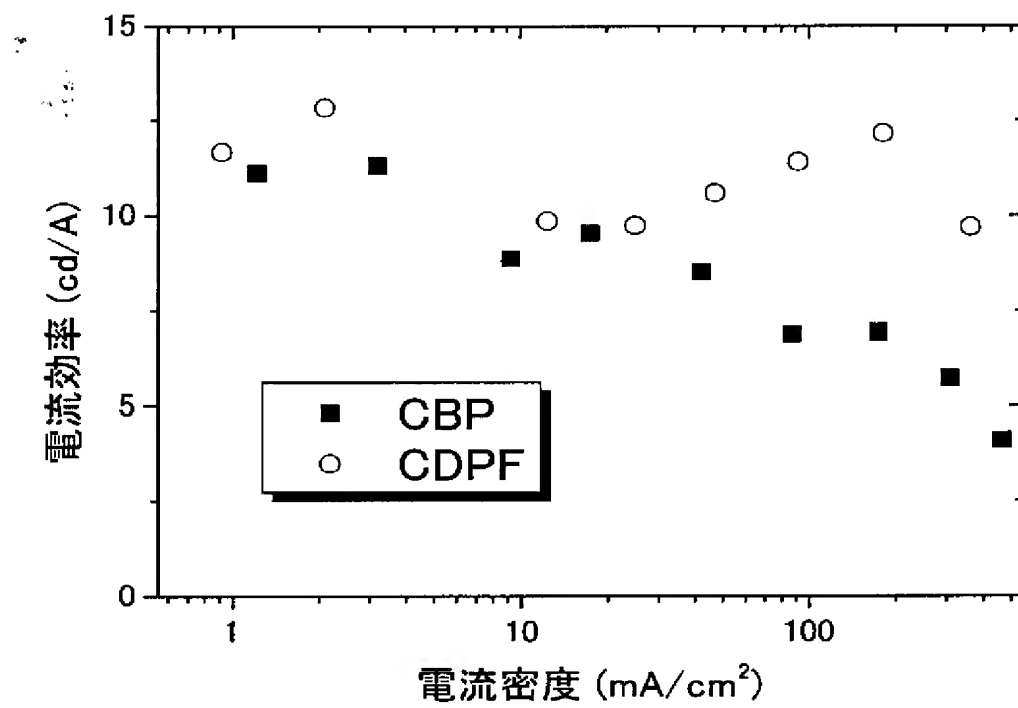
【図 1】



【図 2】



【図 3】



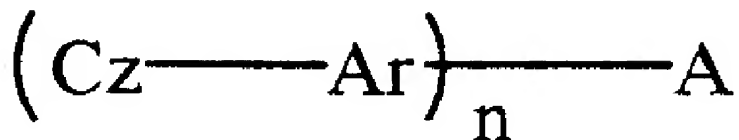
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エネルギーレベルが好適で、薄膜状態での安定性が高い化合物を用いて、発光効率が高く、最大発光輝度が高いという物理的な特性を備え、高輝度、高耐久性の有機EL素子を提供すること。

【解決手段】 一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、一般式（１）で表されるフルオレン基を含有するカルバゾール誘導体が、少なくとも一つの有機層の構成材料として用いられていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化１】



〔式中、C zは置換もしくは無置換のカルバゾール基を表し、A rは置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Aは置換もしくは無置換のフルオレン基を表し、nは１～４の整数を表す。〕

【選択図】 なし

【書類名】	手続補正書
【提出日】	平成16年 6月 1日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004- 91550
【補正をする者】	
【住所又は居所】	長野県松本市旭三丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	国立大学法人信州大学
【代表者】	小宮山 淳
【発送番号】	040277
【手続補正1】	
【補正対象書類名】	特許願
【補正対象項目名】	特許出願人
【補正方法】	追加
【補正の内容】	
【その他】	本件手続をしたことに相違ありません。

【書類名】	出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】	平成16年 6月 1日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004- 91550
【承継人】	
【住所又は居所】	長野県松本市旭三丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	国立大学法人信州大学
【代表者】	小宮山 淳
【連絡先】	部署名 総務部研究推進課 担当者 堀 洋一 電話番号 02 63-37-2072
【その他】	15文科会第1999号に基づく承継

【書類名】	手続補正書
【提出日】	平成16年 9月 8日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004- 91550
【補正をする者】	
【識別番号】	504180239
【氏名又は名称】	国立大学法人信州大学
【代表者】	小宮山 淳
【発送番号】	040277
【手続補正1】	
【補正対象書類名】	特許願
【補正対象項目名】	特許出願人
【補正方法】	変更
【補正の内容】	
【特許出願人】	
【識別番号】	000005315
【氏名又は名称】	保土谷化学工業株式会社
【代表者】	岡本 ▲昂▼
【特許出願人】	
【識別番号】	597100974
【氏名又は名称】	信州大学長
【代表者】	小宮山 淳



出願人履歴

0 0 0 0 0 5 3 1 5

20011113

住所変更

神奈川県川崎市幸区堀川町 6 6 番地 2

保土谷化学工業株式会社

5 9 7 1 0 0 9 7 4

19970715

新規登録

5 9 9 1 7 3 3 8 7

長野県松本市旭 3 - 1 - 1

信州大学長

5 0 4 1 8 0 2 3 9

20040510

新規登録

長野県松本市旭三丁目 1 番 1 号

国立大学法人信州大学